

氏 名	楊 春 明
学 位 の 専 攻 分 野 の 名 称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	甲理第124号 (文部科学省への報告番号甲第346号)
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位授与年月日	2010年12月15日
学 位 論 文 題 目	Confinement and ageing effects on transition breadth of ultrathin glassy polymer films: An X-ray reflectivity study on supported polystyrene films at ultraslow heating and cooling rates.
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 寺 内 暉 (副査) 教 授 高 橋 功 教 授 澤 田 信 一 准教授 谷 口 亨

人類は紀元前より様々なガラスを発見し利用することで今日に至っている。液体相からガラス状態への転移であるガラス転移がインターネット等の様々な媒体上で物理学の未解決問題として取り上げられていることから推し量られるように、ガラスの特性とガラス形成の物理学については多くの重要な問題が残されている。ガラスはケイ酸ガラスなどの低分子ガラスと、プラスチック等の高分子ガラスとに大別されるが、緩和過程等の主要な物理特性が低分子・高分子の区別なくガラス転移に共通の特性として現れることが知られている。本論文では高分子ガラスを題材として実験的研究を行っているが、非平衡統計力学上の特殊問題におけるガラスの物理という大きな区分で考察・議論することが有効である。系の次元性は物理現象を大きく規定するため、次元性を変えて調査することは未知の物理現象を解明するための手法のひとつである。著者は高分子ガラスの中で最も研究例の多いポリスチレン（以下 PS と記す）をナノメートル（nm）オーダーの厚さの膜に成型した試料について X 線回折測定を行うことで擬二次元的な環境下における高分子ガラス転移を研究し、三次元的（バルク）ガラスでは認められていない様々な現象の発見と、定量的な解析を通じてガラス転移の本質に迫ろうとしている。転移に要する温度幅の増大から減少への遷移、負の熱膨張、液体相でもガラス状態時の履歴が完全に消去されないという若返り・メモリー効果、膜厚—温度変化率依存する厚さの不連続的な変化等、著者により世界で初めて発見された種々の現象について周到な議論がなされている。

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は 6 章で構成されている。第 1 章および第 2 章はそれぞれバルクのガラス転移と高分子ガラス転移についての従来の理論・実験研究の概論が述べられている。第 3 章は本研究の主要な実験手段である表面 X 線回折手法の解説と薄膜試料の作製法の記述に充てられている。第 4 章以降に本論文における著者のオリジナルな研究成果が展開されている。第 4 章の主題は PS 膜のガラス転移の転移幅の昇温・降温速度依存性である。ガラス転移は通常の熱力学的な相転移とは異なり、明確な転移温度を持たず、ガラス転移点を中心とする転移幅と呼ばれる温度領域内で連続的に転移が進行する。ガラスに固有の現象である転移幅に関してはこれまでも昇温・降温速度依存性や膜厚依存性が議論されてきたが、薄膜試料については転移幅が薄膜化に伴い広くなる Broadening 現象が生じるとする報告と、転移幅が膜厚依存しないとする

報告の双方が拮抗し、統一的な見解は得られていない。著者は PS 薄膜に対して膜厚と昇温・降温速度を系統的に変化させながら精密な測定を行い、膜厚の温度変化より転移温度と転移幅が正確に決定できることを示した上で、これまでに報告されてきた通常の昇温・降温速度では膜厚の減少に伴い Broadening が生じるが、昇温・降温速度が十分に小さい場合には転移幅が膜厚に依存しなくなることを示し、これまでの論争に終止符を打った。のみならず、著者は 0.05K/分や 0.01K/分という非常に遅い速さでの測定を繰り返し行い、そのような極低速度では転移幅が小さくなる Narrowing と称すべき新しい現象が現れることを発見した。本研究によりガラス薄膜における転移幅の変化は膜厚—昇温・降温速度を座標とするパラメーター空間内で Broadening から Narrowing まで幅広く遷移する現象であるとの統一的な見解が確立したといえる。著者は Broadening の解析に利用されている経験式が Narrowing にもある程度適用可能であることを確認し、さらに転移幅の分子量依存性の調査も行っているが、Broadening では見出されていない分子量依存性が存在することを強く示唆する結果を得ている。

第 5 章では熱膨張の符号について記述されている。温度の上昇に伴い物質が熱膨張することは常識であるが、ガラスの物理学はそのような常識に対しても深い省察を我々に要求する。ガラス状態の膨張率は液体相に比して非常に小さく、同一の物質が結晶化した際の膨張率程度の大きさに留まり、nm レベルの PS 膜厚では 1K 当たりの膜厚の変化量は 0.01 nm よりも十分に小さい。著者はこのような膜厚の微妙な変化を詳細に検討し、ガラス状態で、熱膨張係数が負になっていることを突き止めた。ガラス状態は熱力学的な平衡状態ではないため、負の熱膨張（熱収縮）を示しても熱力学の原理に抵触することはないが、現実的には報告例の少ないユニークな結果である。著者は負の熱膨張係数が試料の昇温・降温のサイクルにより変化し、最終的にはノーマルな正の熱膨張を示す薄膜へと転化していく様を報告している。これはガラス状態の非平衡性とその深さのデモンストレーションとしても秀逸である。著者は更に 10 nm 以下の厚さの超薄膜で昇温速度が 0.01K/分以下の場合に限り、熱膨張係数がバルクの 10 倍以上に増大することを報告している。本論文中ではその起源については明言されていないが、第 4 章で報告された Broadening から Narrowing への遷移が生じる膜厚と温度変化率に対応する条件で生じる現象であることから今後統一的理解へと到達する可能性が高い。

第 6 章は PS 薄膜の等温膨張と若返り・メモリー効果と題されており、PS 膜の膨張の時間変化と熱履歴との関係が記されている。膜厚（体積）等の巨視的物理量が時間依存しないということが熱平衡の条件であるが、熱平衡状態にないガラスでは体積・比熱・誘電率等の物理量は程度の差こそあれ時間変化を示す。そのような物理量の時間依存性が試料の熱履歴の影響を受けて変化する、若返り・メモリー効果と呼ばれる現象がスピングラス等多くのガラス形成物質で観察されている。高分子ガラスに対しては誘電率が若返り・メモリー効果が現れることが確認されていたが、著者は膜厚に対しても若返り・メモリー効果が観測されることを明らかにした。さらにガラス転移温度以上の温度においても若返り・メモリー効果が生じることを報告している。この事実は液体状態でも各分子が自分のガラス状態時の履歴を記憶しているということを意味しており、極めて奇妙な結果であるが、分子サイズの厚さを有する擬二次元系固有の現象であるとの可能性が論文中で論じられている。これ以降はガラス転移温度以下で認められる膜厚の 0.1 nm 程度の不連続的な変化の報告である。PS 薄膜の昇温時にみられる幾つかの異常な振る舞いとして過去に報告例のある現象ではあるが、著者は系統的な測定を繰り返し行い、膜厚の不連続的な変化が生じる回数と膜厚や分子サイズとの関連について de Gennes が晩年に提示した Sliding motion の概念の適用可能性を詳細に検討している。

論文審査結果の要旨

著者は高分子ガラス薄膜の膜厚を精密測定することで、幾つもの新奇な現象を単独で発見し、検討を重ねることでそれらに物理的な説明を付与している。特に、転移幅の Broadening から Narrowing への転移、負の熱膨張から正の熱膨張への転移、液体相でも現れる若返り・メモリー効果、についてはガラスの物理を今後更に発展させる可能性のある極めて興味深い成果であり高く評価される。また膜厚のピン止め効果と de Gennes 理論との対応についても、これまで看過されてきた傾向のある現象と、未だ確立されていない理論との間の対応を付けたという点で意味がある。余人がなし得ていないこれらの発見・研究を可能にした要因として、第一に著者のガラス転移現象に対する深い関心および基礎的・原理的側面への強い指向性があるが、直接的には著者の実験研究に対する姿勢である粘り強さと注意深さを指摘することができる。今回の発見の多くは0.01K/分という極端に遅い温度変化で初めて現れるものであり、これは1週間程度の期間継続する X 線回折の測定を多数回繰り返し行なったということを意味している。今日では X 線回折の多くの測定はほぼ自動化されているものの、精密な温度管理を行い X 線発生装置と回折計の状態に気を配りつつ測定条件を臨機応変に判断してスケジュールを組みながら効率的に実験を進めていくということは容易ではない。百分の数 nm 程度の微小な膜厚変化よりガラス状態の負膨張を発見した事実にも示されているように、データを検討する際の注意深さも特筆に値する。X 線回折による PS 薄膜の研究はこれまでも報告例はあるが、多くの研究者はその様な微小な変化を見過ごしたか、単なる誤差とみなしてしまうことで負膨張の発見には至らなかったのではないかとと思われる。また、いかに注意深くデータを眺めていても肝心のデータの信頼性が低ければ本質的な発見に繋がることはあり得ない。本論文で紹介されている PS 膜厚の精度は同種の研究の中でも群を抜いて高いと評価されるが、これは試料の選択・調整・熱処理に始まり、X 線回折測定とデータ解析に至る全ての段階を疎かにせず、細心の注意をもって研究にあたらなければ決して得られないレベルのものである。非平衡系の研究では現象の再現性の担保が難しく、研究の進行を妨げている要因のひとつであるが、著者は分子量の異なる複数の PS 試料を用いて昇温・降温の双方の測定を繰り返し行うことで、再現性に乏しい現象の中から再現性の確かな現象のみを抽出し、さらに膜厚というシンプルな物理量に焦点を絞ることで、説得力のある議論を展開している。

著者は学位論文の結果を regular article（主著者）として Polymer Journal 誌に発表している。また4回の国際学会と8回の国内学会で研究発表を行っている。審査委員は本論文の内容を中心に面接と公開の論文発表会を行い、著者が研究テーマと研究方法の双方を深く理解し、本研究のみならず研究の背景についても十分な知見を有することを確認した。また、独立した研究者として将来にわたり優れた研究を遂行する知識と能力を十分に習得していると判断した。著者の日本での生活は5年以上におよぶが、英語はもとより日本語についても相応の理解度と習熟度を達成していることから、近い将来日本と中国を中心に世界で活躍できる人材へと成長すると期待される。

以上の理由により審査委員一同は本論文の著者が博士（理学）の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと判定した。